

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

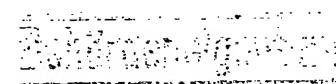


DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(11) DE 3717556 A1

(51) Int. Cl. 4:  
**B01D 53/14**  
C 10 K 1/16  
B 01 D 47/10

(21) Aktenz. ichen: P 37 17 556.4  
(22) Anmeldetag: 25. 5. 87  
(43) Offenlegungstag: 17. 12. 87



(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)  
11.06.86 IT 20757 A/86

(71) Anmelder:  
Snamprogetti S.p.A., Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:  
Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Frhr. von Pechmann, E.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz,  
R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Hellfeld von, A.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

(72) Erfinder:  
Gazzi, Luigi, Mailand/Milano, IT; Rescalli, Carlo, San  
Donato Milanese, Mailand/Milano, IT

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus CO<sub>2</sub>-haltigen Gasen

Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus  
CO<sub>2</sub>-haltigen Gasen.

Selektive Entfernung von Schwefelwasserstoff und anderen  
schwefelhaltigen Verbindungen aus Kohlendioxid-haltigen  
Gasen, insbesondere Erdgas und Synthesegas, auch wenn  
der Gehalt des Gases an Schwefelverbindungen sehr gering  
ist.

Es wird eine Waschlösung, enthaltend in Wasser und gege-  
benenfalls organischem Lösungsmittel tertiäre Amine und/  
oder sterisch gehinderte primäre und/oder sekundäre Ami-  
ne in Form von Diaminoethern oder Aminoalkoholen ver-  
wendet, die ausgebrauchte Waschflüssigkeit wird regene-  
riert und die regenerierte Waschflüssigkeit mit den den  
Absorber verlassenden Gasen gemischt und nach Kühlung  
des erhaltenen Gemischs die Waschflüssigkeit in den Kopf  
des Absorbers rückgeleitet.

Selektive Entfernung von Schwefelverbindungen aus indu-  
striell zu verwertenden Gasen.

DE 3717556 A1

DE 3717556 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff und anderen schwefelhaltigen Verbindungen, wie COS, CS<sub>2</sub> und Mercaptane, aus Kohlendioxid enthaltenden Gasen, insbesondere Erdgas und Synthesegas, mit Hilfe einer Waschlösung und Regenerieren des Waschlösung, wobei die Waschlösung ein oder mehrere Amin(e), organische(s) Lösungsmittel und/oder Wasser enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin tertiäre Amine, deren 1. Substituent am Stickstoffatom eine Alkylgruppe, dessen 2. Substituent eine Alkanolgruppe und dessen 3. Substituent eine Alkyl- oder Alkanolgruppe gleich oder unterschiedlich zu den anderen Gruppen ist, die Alkylgruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten und geradkettig oder verzweigt sein können, die Alkanolgruppen 2 bis 5 Kohlenstoffatome enthalten und geradkettig oder verzweigt sein können und nicht mehr als zwei Hydroxylgruppen aufweisen, oder ein sterisch gehindertes primäres und/oder sekundäres Amin verwendet, welches ein Diaminoether oder ein Aminoalkohol ist, wobei letzterer gegebenenfalls Ethergruppen enthält, und man das den Absorber verlassende Gas mit der regenerierten Waschlösigkeit mischt, das Gemisch kühlt und dann trennt und die Waschlösigkeit in den Kopf des Absorbers rückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiäres Amin Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, Ethyldiethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiisopropylamin, Diisopropylethanolamin, N,N-Dimethyl-2-amino-2-methylpropan-1-ol, N,N-Dimethyl-2-amino-2-methylbutan-1-ol, Propyldiisopropanolamin, 2-Dimethylamino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-(methyl-β-hydroxyethylamino)-1-propanol und/oder N,N-Dimethyl-2-amino-propan-1-ol verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als sterisch gehindertes Amin 1,2-Bis-(tert.-butylaminoethoxy)-ethan, 1-(Pyrrolidinylethoxy)-2-(tert.-butylaminoethoxy)-ethan, tert.-Butylaminoethoxyethanol, 2-(2-tert.-Butylamino)-propoxyethanol, 2-(2-Iso-propylamino)-propoxyethanol, tert.-Amylaminoethoxyethanol, (1-Methyl-1-ethylpropylamino)-ethoxyethanol, N-Methyl-N-tert.-butylaminoethoxyethanol, 2-(N-Isopropyl-N-methylamino)-propoxyethanol, 3-Aza-2,2,3-trimethyl-1,6-hexandiol, tert.-Butylaminoethanol, 2-tert.-Butylamino-1-propanol, 2-Isopropylamino-1-propanol, (3-tert.-Butylamino)-n-butanol, 3-Aza-2,2-dimethyl-1,6-hexandiol, 3-tert.-Butylamino-1-propanol, Bis(tert.-butylaminoethyl)-ether, 1,2-Bis-(tert.-butylaminoethoxy)-ethan, Bis-(2-isopropylaminopropyl)-ether, 1,2-Bis-(pyrrolidinylethoxy)ethan, 1,2-Bis-(3-pyrrolidinyl-n-propoxy)-ethan, Bis-(N-pyrrolidinylethyl)-ether, 1,2-Bis-(pyridinylethoxy)-ethan und/oder 1-(Pyrrolidinylethoxy)-2-(tert.-butylaminoethoxy)-ethan verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel N-Methyl-3-morpholon, Sulfolan, N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylimidazolidin-2-on, Methanol, N-Methyl-imidazol und/oder n-Butanol verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch ge-

kennzeichnet, daß man eine Waschlösigkeit verwendet, welche 20 bis 96 Gew.-% Amin(e), 70 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 22 bis 4 Gew.-%, Wasser und Rest auf 100% Lösungsmittel enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen des den Absorber verlassenden Gases mit der regenerierten Waschlösigkeit durch Zerstäuben letzterer vor einer Kühleinheit erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen mit Hilfe eines Ejektors erfolgt und dabei das Zerstäubungsmedium die regenerierte Waschlösigkeit ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen mit Hilfe eines Venturi-Wäschers erfolgt.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die selektive Entfernung von Schwefelwasserstoff und anderen schwefelhaltigen Verbindungen, wie COS, CS<sub>2</sub>, Mercaptane und Sulfide, aus Erdgas und Synthesegasen, welche einen bestimmten CO<sub>2</sub>-Gehalt aufweisen. Die schwefelhaltigen Verbindungen müssen für verschiedene industrielle Anwendungsgebiete aus Erdgas und Synthesegasen vollständig oder soweit als irgendmöglich entfernt werden, wobei sich einige Probleme ergeben.

Die Vorschriften hinsichtlich des Schwefelwasserstoff-Gehalts in Erdgas sind außerordentlich streng (2 bis 5 ppm), während der Anteil an CO<sub>2</sub>, welches in den meisten Fällen als inerte Substanz anzusehen ist, nicht so kritisch ist und zwischen 0,5 und 3% liegen kann. Bei geringen CO<sub>2</sub>-Gehalten eines Gases ist es vorteilhaft, nur H<sub>2</sub>S zu entfernen, um die Kosten für die Entfernung von CO<sub>2</sub> einzusparen. Erdgas verschiedener Provenienz und rohe Synthesegase enthalten häufig geringe Anteile an H<sub>2</sub>S und große Mengen an CO<sub>2</sub>, so daß es in der sich an die Gasreinigung anschließenden Claus-Anlage zur Schwefelgewinnung zu Problemen kommen kann, wenn durch Anwendung nicht-selektiver Verfahren zur Abscheidung der sauren Gase das Erdgas sehr wenig Schwefelwasserstoff enthält.

All diese Schwierigkeiten lassen sich durch selektive Gaswäsche vermeiden. Eine Methode zur Reinigung von Abgasen aus Claus-Anlagen ist die Reduktion von restlichen Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff, die Abtrennung von Schwefelwasserstoff von den inerten Kohlendioxid enthaltenden Bestandteilen und Rückleiten eines konzentrierten Schwefelwasserstoffstroms in die Claus-Anlage. Hierfür ist ein selektives Verfahren essentiell, da sonst eine Austragung von CO<sub>2</sub> aus dem System nicht möglich ist.

Die selektive Trennung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid ist im Hinblick auf ihren sauren Charakter schwierig. Bisher erfolgte die Trennung durch eine Absorptions- und eine Regenerationsstufe. In der Absorptionsstufe wird Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen aus dem Rohgas mit Hilfe einer regenerierten Waschlösung entfernt. Die die Absorptionsstufe verlassende Waschlösung wird in der Regenerationsstufe mit Dampf oder einem Inertgas abgestreift und die so regenerierte Lösung in die Absorptionsstufe rückgeleitet.

Im allgemeinen bereitet die Regenerationsstufe keine Probleme, während die Absorptionsstufe zu Schwierigkeiten führen kann. So ist die Entfernung unerwünschter Verbindungen mit einer Wärmeentwicklung verbun-

den, welche die Waschlösung erwärmt, gleichbedeutend mit einer Herabsetzung ihres Aufnahmevermögens für saure Gase. Damit wird das Volumen der im Kreislauf benötigten Waschlösung groß.

Eine Möglichkeit — auch wenn sie in der Praxis kaum eingesetzt wird — für die Herabsetzung des Volumens an Waschlösung der Amin-Anlagen im Umlauf besteht darin, sie während der Gaswäsche das eine oder andere Mal zu kühlen, indem man sie an entsprechender Stelle aus dem Absorberturm ableitet und nach dem Kühlen auf die unmittelbar darunter befindliche Platte wieder einführt.

Bei einer Füllkörper-Kolonne sind die konstruktiven Notwendigkeiten für das Kühlen sehr viel komplexer, da es für jedes Kühlen notwendig ist, in die Kolonne eine Stapelplatte einzuführen, um die Waschlösung aufzufangen und abzuleiten. Häufig werden diese Umstände und Kosten hingenommen, weil eine Füllkörper-Kolonne immer noch sehr viel billiger ist als ein Plattenabsorber (Bodenkolonne).

Es wurde nun erfundungsgemäß festgestellt, daß obige Probleme der selektiven Trennung von Schwefelwasserstoff und/oder anderen Schwefelverbindungen (COS, CS<sub>2</sub>, Mercaptane) von Kohlendioxid durch bestimmte tertiäre und/oder sterisch gehinderte primäre und/oder sekundäre Amine für die Waschflüssigkeit gelöst werden können. Diese befinden sich in wässriger und/oder organischer Lösung und diese Lösung der Amine wird als Waschlösung bezeichnet.

Als tertiäre Amine sind erfundungsgemäß brauchbare Verbindungen, in denen die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkyl- und/oder Alkanolgruppen substituiert sind. Die Alkylgruppen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, die linear oder verzweigt sein können. Bei den Alkanolgruppen handelt es sich um solche mit 2 bis 5 C-Atomen, die auch linear oder verzweigt sein können. Es sollen in diesen nicht mehr wie zwei Hydroxygruppen vorliegen, die an beliebigen Kohlenstoffatomen gebunden sind. Von den drei Substituenten der tertiären Amine muß zumindest eine eine Alkanolgruppe sein.

Bevorzugte tertiäre Amine sind: Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, Ethyldiethanolamin, Diethylmethanolamin, Methyldiisopropylamin, Diisopropylethanolamin, N,N-Dimethyl-2-amino-2-methylpropan-1-ol, N,N-Dimethyl-2-amino-2-methylbutan-1-ol, Propyldiisopropanolamin, 2-Dimethylamino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-(methyl-β-hydroxyethylamino)-1-propanol, N,N-Dimethyl-2-amino-propan-1-ol.

Von den erfundungsgemäß zu verwendenden sterisch gehinderten primären und sekundären Aminen ist auf die Diaminoether zu verweisen, in denen eine oder beide Aminogruppen tertiär sein können. Es sind jedoch auch Aminoalkohole möglich, die gegebenenfalls Ethergruppen aufweisen.

Bevorzugt verwendete sterisch gehinderte Amine sind: 1,2-Bis-(tert.-butylaminoethoxy)-ethan, 1-(Pyrrolidinylethoxy)-2-(tert.-butylaminoethoxy)-ethan, tert.-Butylaminoethoxyethanol, 2-(2-tert.-Butylamino)-propoxyethanol, 2-(2-Isopropylamino)-propoxyethanol, tert.-Amylaminoethoxyethanol, (1-Methyl-1-ethylpropylamino)ethoxyethanol, N-Methyl-N-tert.-butylaminoethoxyethanol, 2-(N-Isopropyl-N-methylamino)-propoxyethanol, 3-Aza-2,2,3-trimethyl-1,6-hexandiol, tert.-Butylaminoethanol, 2-tert.-Butylamino-1-propanol, 2-Isopropylamino-1-propanol, (3-tert.-Butylamino)-n-butanol, 3-Aza-2,2-dimethyl-1,6-hexandiol, 3-tert.-Butylamino-1-propanol, Bis(tert.-butylaminoet-

hyl)-ether, 1,2-Bis-(tert.-butylaminoethoxy)-ethan, Bis-(2-isopropylaminopropyl)-ether, 1,2-Bis-(pyrrolidinylethoxy)-ethan, 1,2-Bis-(3-pyrrolidinyl-n-propoxy)-ethan, Bis-(N-pyrrolidinylethyl)-ether, 1,2-Bis-(pyperidinylethoxy)-ethan, 1-(Pyrrolidinylethoxy)-2-(tert.-butylaminoethoxy)-ethan.

Es können auch Amingemische verwendet werden.

Als Lösungsmittel für die Amine eignen sich z. B. N-Methyl-3-morpholon, Sulfolan, N-Methyl-pyrrolidon, N-Phenylmorpholin, N,N-Dimethylimidazolidin-2-on, Methanol, N-Methylimidazol, n-Butanol. Es können auch Lösungsmittelgemisch verwendet werden.

Die Rücklauflösungen bestehen vorzugsweise aus 20 bis 96 Gew.-% Amin(e), vorzugsweise 20 bis 15 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, und 79 bis 2 Gew.-% Wasser, vorzugsweise 22 bis 4 Gew.-%, und gegebenenfalls organische Lösungsmittel auf 100%.

Wesentlich bei dem erfundungsgemäßen Verfahren ist der Absorptionsteil und der Regenerationsteil. Der Absorptionsteil in der Absorbereinheit dient zur Aufnahme der im Erdgas oder Synthesegas enthaltenen Schwefelverbindungen durch die Waschlösung, während in dem Regenerationsteil die Waschlösung in der Regenerationseinheit durch Abstreifen mit Dampf oder einem Inertgas regeneriert wird.

Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren wird das den Absorber verlassende Gas mit der regenerierten Waschlösung gemischt, in einem Wärmeaustauscher das Gemisch abgekühlt und schließlich das Reingas aus der Waschlösung abgetrennt, welch letztere wieder in den Kopf des Absorbers eingespeist wird.

Bei dem Absorber kann es sich um einen Plattenabsorber oder eine Füllkörper-Kolonne handeln; auch kann es sich um ein Kühlaggregat handeln, wobei der zusätzliche Vorteil bei einer Füllkörper-Kolonne auftritt, daß die oben erwähnten konstruktiven Maßnahmen nicht erforderlich sind.

Um eine gute Berührung des Gases mit der Waschlösung im Kopf des Absorbers zu erreichen, kann diese in 40 den aufsteigenden Gasstrom zerstäubt werden oder der Gasstrom gelangt in einen Ejektor, wobei das Fördermedium die Waschlösung ist. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Anwendung eines Venturi-Wäschers.

Das erfundungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff und zumindest einer weiteren Schwefelverbindung, wie COS, CS<sub>2</sub> und Mercaptane.

Die Erfindung wird an folgenden Beispielen weiter erläutert.

50

#### Beispiel 1 und 2

Es wurde ein Gas mit einem Druck von 63,8 bar und einer Temperatur von 21°C bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 19 289,5 kmol/h, enthaltend 1,6 Vol.-% H<sub>2</sub>S, 12,5 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 85,864 Vol.-% CH<sub>4</sub>, 0,017 Vol.-% COS und 0,019 Vol.-% CH<sub>3</sub>SH nach dem erfundungsgemäßen Verfahren gereinigt.

Bei dem Beispiel 1 diente als Waschlösung eine wässrige Lösung tertiärer Amine und bei dem Beispiel 2 eine organische Lösung der tertiären Amine. In beiden Beispielen wurde eine Kühlstation für das Abkühlen der regenerierten Waschlösung im Gemisch mit dem aus dem Absorber über den Kopf austretenden Gas sowie ein Plattenabsorber mit 7 theoretischen Böden angewendet. Die Ergebnisse, einschließlich der Arbeitsbedingungen sind in der Tabelle zusammengefaßt.

## Beispiele 3 und 4 (Vergleichsbeispiele)

Obiges Rohgas wurde in Beispiel 3 mit der wässrigen Lösung des Beispiels 1 und bei Beispiel 4 mit der organischen Lösung des Beispiels 2 behandelt, und zwar in einer Absorptionskolonne mit 8 theoretischen Böden und 2 Zwischenkühlern, ohne daß jedoch das den Absorber verlassende Gas mit der regenerierten Waschlösung gemischt wurde. Arbeitsbedingungen und Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle

Beispiele	1	2	3	4	
Waschlösung					15
MDEA, Vol-%	50	—	50	—	
H <sub>2</sub> O, Vol-%	50	10	50	10	
NMP, Vol-%	—	50	—	50	20
DMEA, Vol-%	—	40	—	40	
zu behandelndes Gas					
H <sub>2</sub> S, ppm (Vol.)	4	4	4	4	
CO <sub>2</sub> , Vol-%	5,4	9,8	5,5	9,4	25
COS, ppm (Vol.)	166	1	165	1	
CH <sub>3</sub> SH, ppm (Vol.)	1	1	2	1	
Wärmeangebot (Gcal/h) kW/h					
Vor-Sättigung	(18,7)	(7,2)	—	—	30
	21692	8352			
1. Zwischenkühler	—	—	(4,5)	(3,7)	
			5220	4292	
2. Zwischenkühler	—	—	(8,5)	(1,6)	35
			9860	1856	
Kühlgas	—	—	(5,8)	(2,8)	
			6728	3248	
Bodentemperatur des Absorbers, °C	43	41	47	42	40
Waschlösung	572	483	605	559	
Rücklauf, t/h					
Rücklauf	5,45	13,6	—	—	
Abnahme, %					45

MDEA = Methyldiethanolamin,  
NMP = N-Methylpyrrolidon,  
DMEA = Dimethylethanolamin.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß bei dem erfindungs-  
gemäßen Verfahren das umlaufende Volumen an  
Waschlösung und damit auch der Aufwand herabge-  
setzt werden kann.

1 mio kcal = 0,00116 : 1000  
1160 kW/h

55

60

65